



FACULTAD DE
CIENCIAS

UDELAR | fcien.edu.uy



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



Laboratorio: Difusión a través de Membrana

Ismael Acosta

(iacosta@fcien.edu.uy)

Facultad de Ciencias, UdelaR

Contenido de la clase

- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- Discusión

Contenido de la clase

- **Introducción.**
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- Discusión

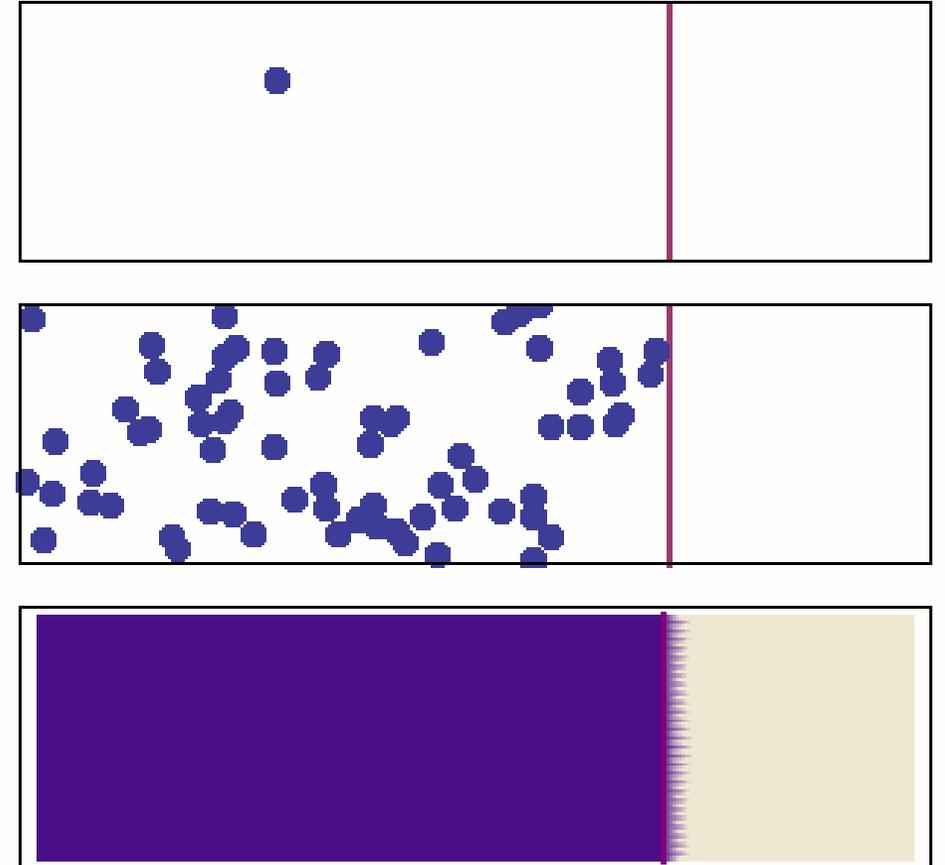
Introducción

P01: Movimiento Browniano.

La difusión es una **manifestación macroscópica (determinista)** del movimiento browniano (aleatorio).

Es un fenómeno físico que implica el **movimiento neto de masa desde una región de mayor concentración a una región de menor concentración.**

Las **Leyes de Fick** permiten modelar y explicar el fenómeno de la Difusión.



Introducción

La **1era Ley de Fick** establece que el Flujo Neto generado por un **Gradiente** (*espacial*) de Concentración es directamente proporcional al mismo gradiente (pero en sentido opuesto):

$$J \equiv -DA \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Donde,

J es el **Flujo Neto**, medido en $mol\ s^{-1}$

D es el **Coeficiente de Difusión**, medido en $m^2\ s^{-1}$

A es el **Área** que atraviesa el movimiento de sustancia (en m^2)

C es la **Concentración** en $mol\ L^{-1}$.

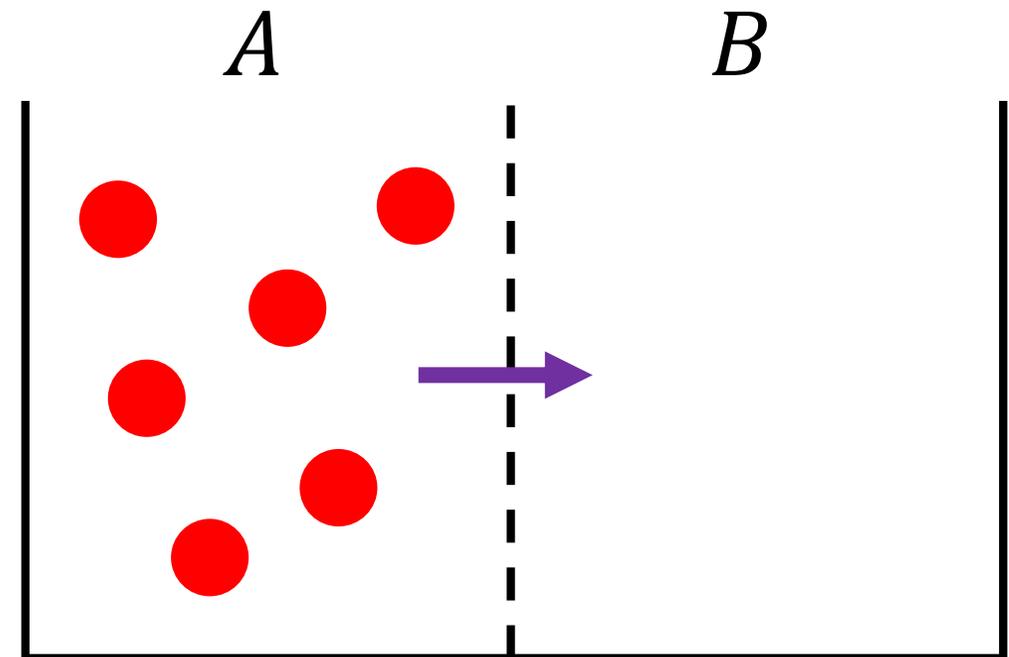
Introducción

Supongamos dos compartimentos A , B con concentraciones iniciales de un soluto:

$$[A]_i = 6$$

$$[B]_i = 0$$

El principio de difusión establece que el movimiento neto de soluto será del compartimento A al compartimento B .

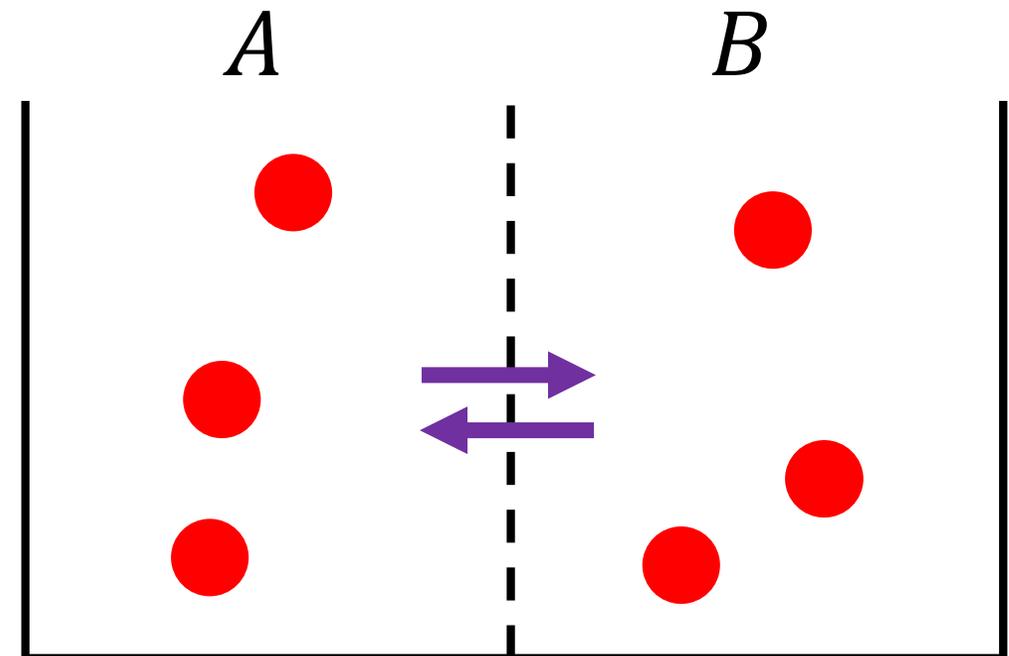


Introducción

En el equilibrio, el movimiento de soluto de A hacia B se igualará con el movimiento de soluto de B hacia A. El movimiento neto de partículas es cero, pero cada partícula tiene igual probabilidad de ir de A hacia B, que de B hacia A.

$$[A]_{eq} = 3$$

$$[B]_{eq} = 3$$



Introducción

El objetivo del práctico es **observar y cuantificar el fenómeno de la difusión** a través de dos compartimentos.

En concreto:

- Medir la tasa de transporte de iones utilizando un sensor de conductividad.
- Estudiar el efecto del gradiente de concentración sobre la tasa de difusión.
- Determinar si la difusión de una molécula es afectada por la presencia de otras moléculas.

Contenido de la clase

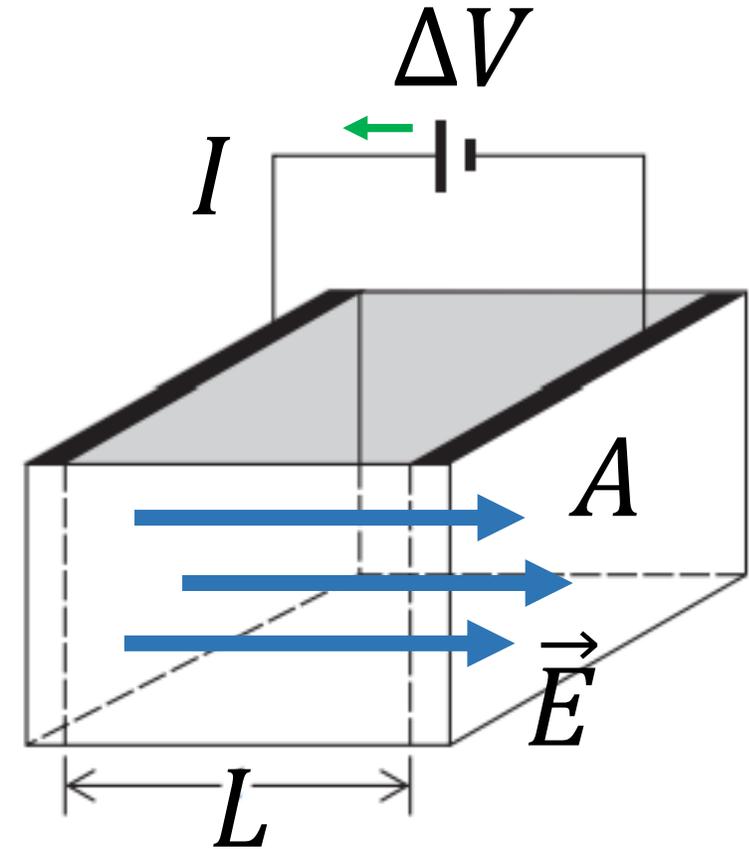
- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- Discusión

Contenido de la clase

- Introducción.
- **Fundamento y diseño experimental.**
- Experimentación
- Discusión

Fundamento y diseño experimental

Cuando una **diferencia de potencial** (ΔV) es aplicada entre dos electrodos inmersos en una solución iónica, se genera un **flujo de corriente** debido a la *migración* de los iones a través de la solución. La propiedad que describe la *facilidad* con la que los iones fluyen es la **Conductancia** (G).



Fundamento y diseño experimental

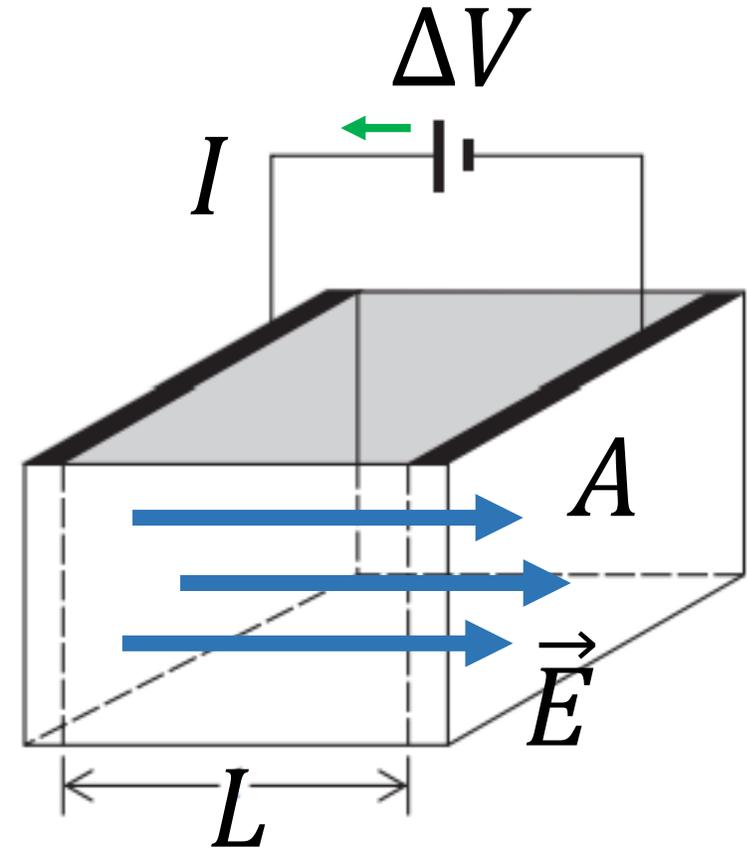
El flujo de corriente es proporcional a la intensidad de corriente aplicada:

$$J \propto I$$

La Conductancia vuelve la relación proporcional una ecuación:

$$J = GI$$

Las unidades de G son $\Omega^{-1} \equiv S$ (**Siemens**).

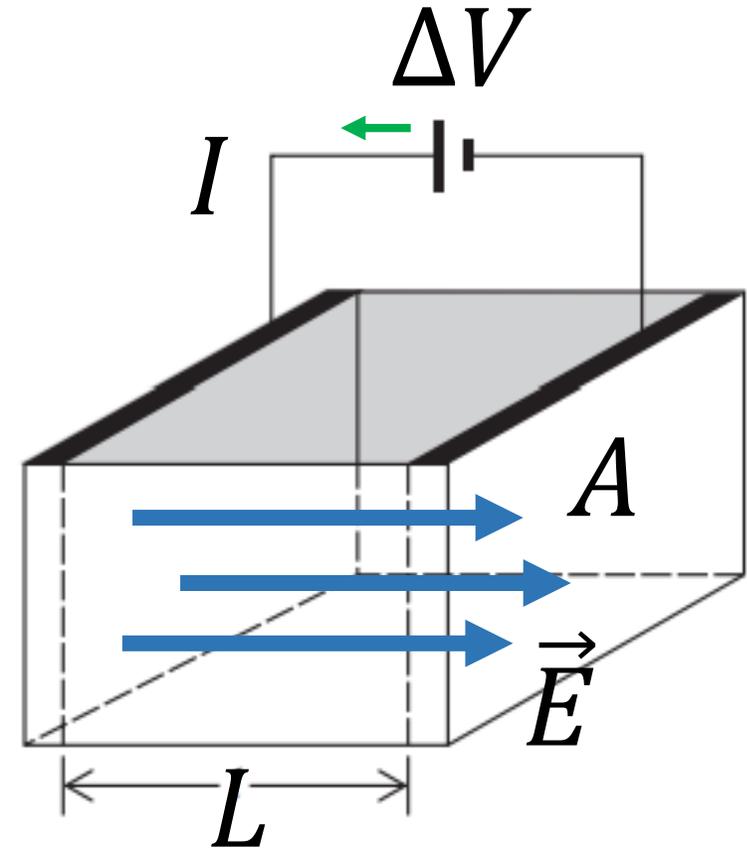


Fundamento y diseño experimental

La Conductancia depende proporcionalmente con el área de las placas e inversamente proporcional con la distancia entre ambas.

La constante de proporcionalidad es la **Conductividad** (κ) en $S\text{m}^{-1}$:

$$G = \kappa \frac{A}{L}$$



Fundamento y diseño experimental

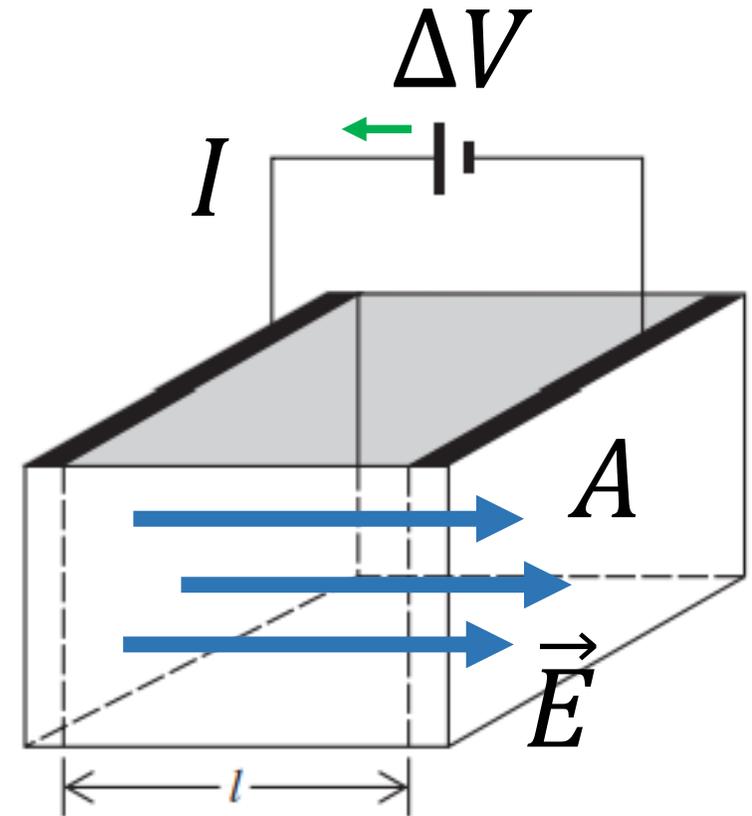
Sustituyendo en la ecuación de flujo expresamos la Conductividad como:

$$J = GI \Rightarrow J = \kappa \frac{A}{L} I \Rightarrow \kappa = \frac{J L}{I A}$$

Al cociente $\frac{L}{A}$ se le llama **Constante de Placa**.

Según el manual del Conductímetro:

$$\begin{cases} L = 1 \text{ cm} \\ A = 1 \text{ cm}^2 \end{cases} \Rightarrow \frac{L}{A} = 1 \text{ cm}^{-1}$$



Fundamento y diseño experimental

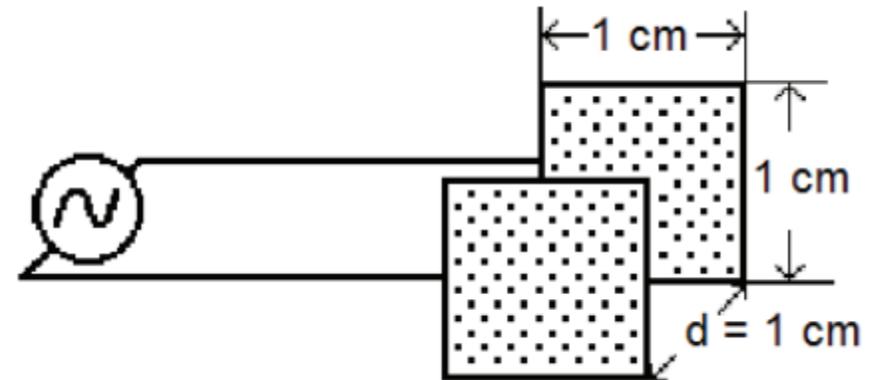
Sustituyendo en la ecuación de flujo expresamos la Conductividad como:

$$J = GI \Rightarrow J = \kappa \frac{A}{L} I \Rightarrow \kappa = \frac{J L}{I A}$$

Al cociente $\frac{L}{A}$ se le llama **Constante de Placa**.

Según el manual del Conductímetro:

$$\begin{cases} L = 1 \text{ cm} \\ A = 1 \text{ cm}^2 \end{cases} \Rightarrow \frac{L}{A} = 1 \text{ cm}^{-1}$$



Fundamento y diseño experimental

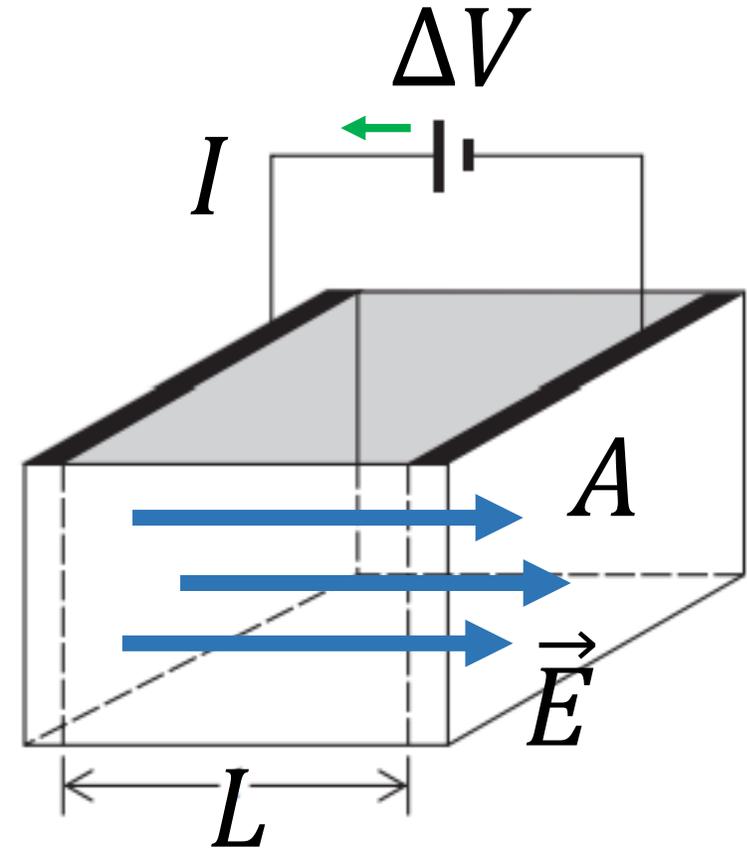
Por otro lado,

$$\kappa \propto C$$

Donde C es la **Concentración Molar** (mol L^{-1}). La Ecuación de Kohlrausch muestra que:

$$\kappa = \Lambda_m C \implies \Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

Donde Λ_m es la **Conductividad Molar** (en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$), cuyo valor vamos a asumir constante.



Fundamento y diseño experimental

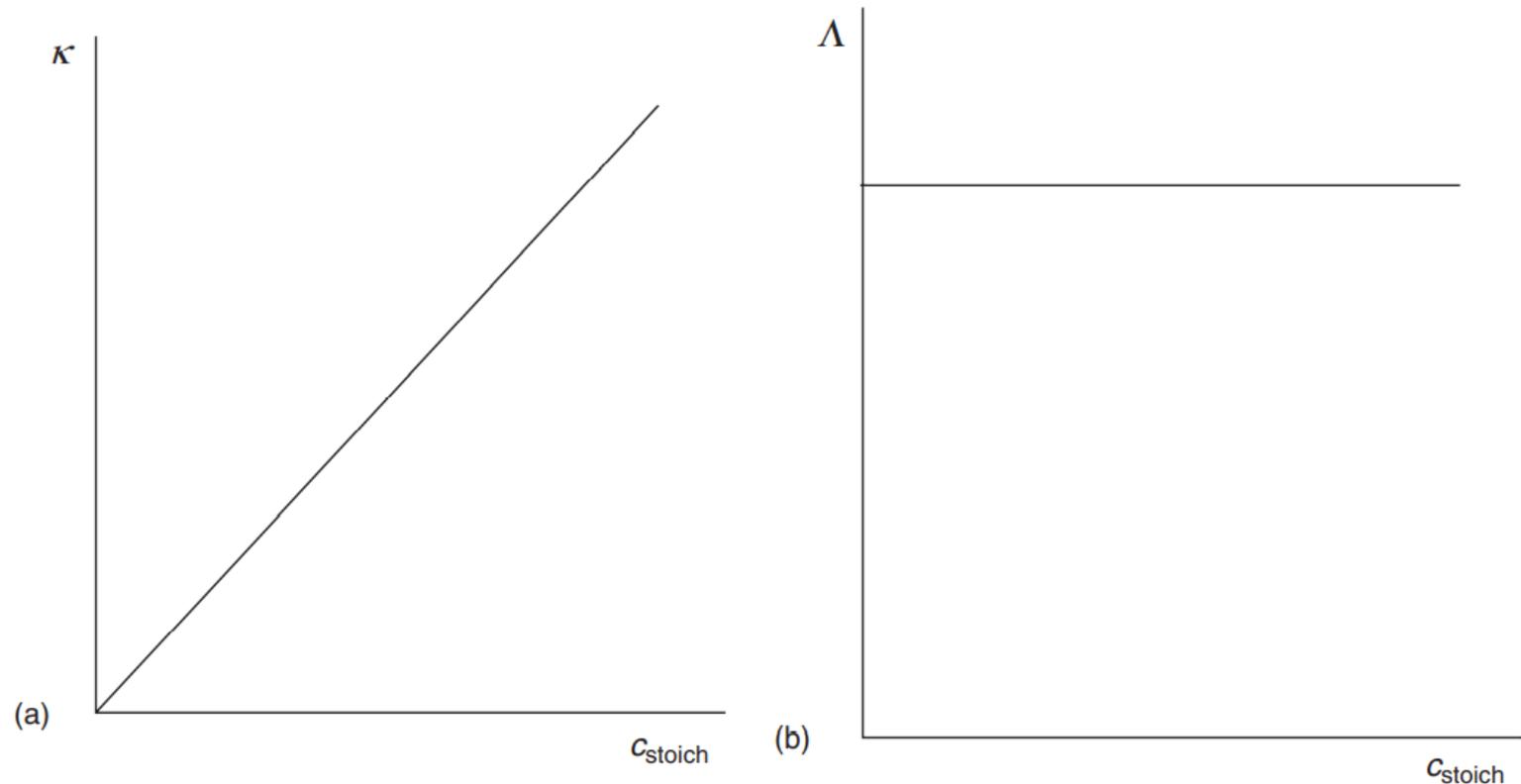
Teóricamente,

$$\text{si } \kappa = \Lambda_m C$$

$$\Rightarrow \Lambda_m = \frac{\kappa}{C} = \text{cte.}$$

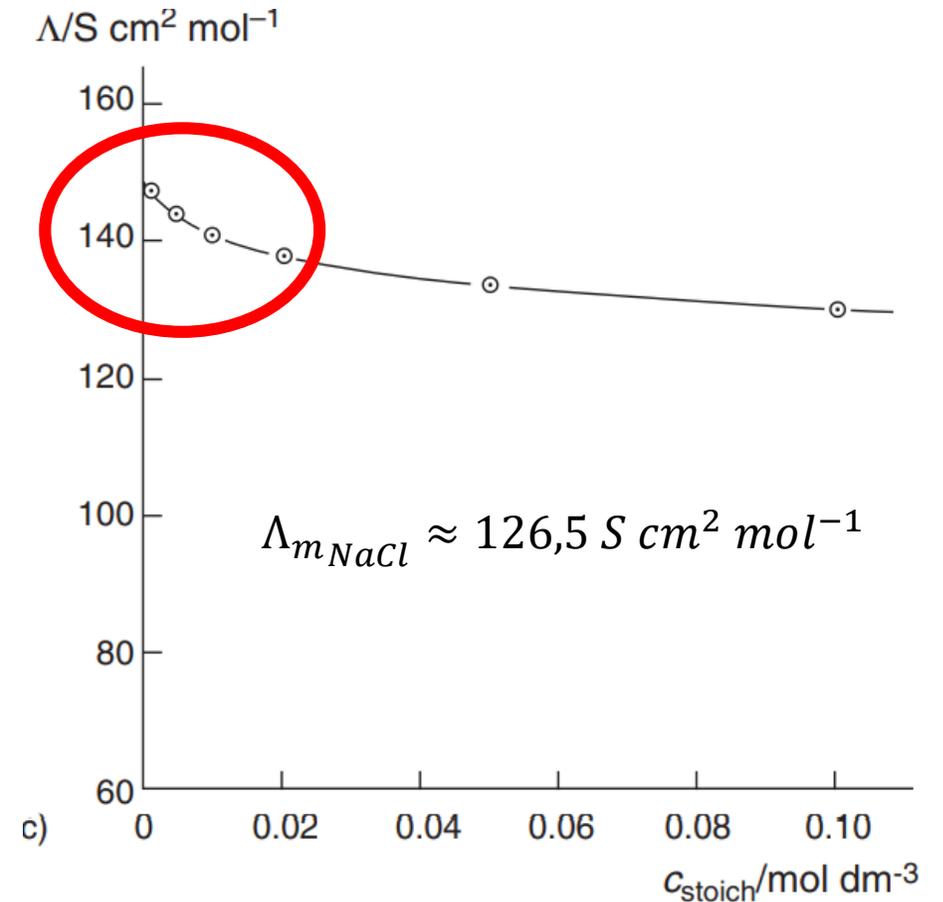
El gráfico κ vs. C debería ser una recta de pendiente Λ_m .

El gráfico Λ_m vs. C debería ser una recta de pendiente 0.



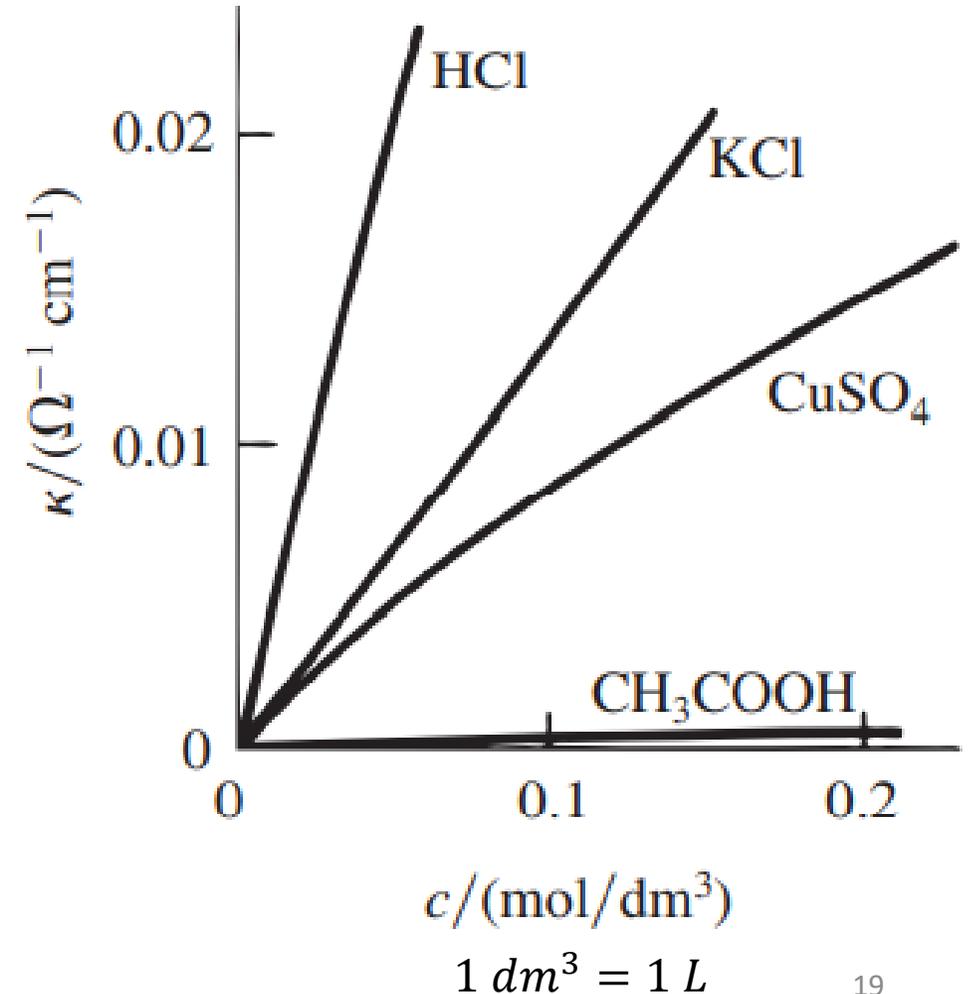
Fundamento y diseño experimental

En la práctica, existe un **comportamiento no lineal** de Λ_m con C cuando $C \rightarrow 0$. A bajas concentraciones *no todas las moléculas se están dissociando como electrolitos efectivos*. En este experimento, tomaremos solamente la porción lineal. **Para evitar tomar la región no-lineal, tomaremos 30 seg desde que iniciamos el experimento para comenzar a tomar las medidas.**



Fundamento y diseño experimental

Por su parte, la conductividad varía según el tipo de electrolito que estemos estudiando. Electrolitos más fuertes tendrán una pendiente más alta que electrolitos débiles. Aquí *asumimos* que los iones no interactúan entre sí (**no hay apareamiento iónico**).

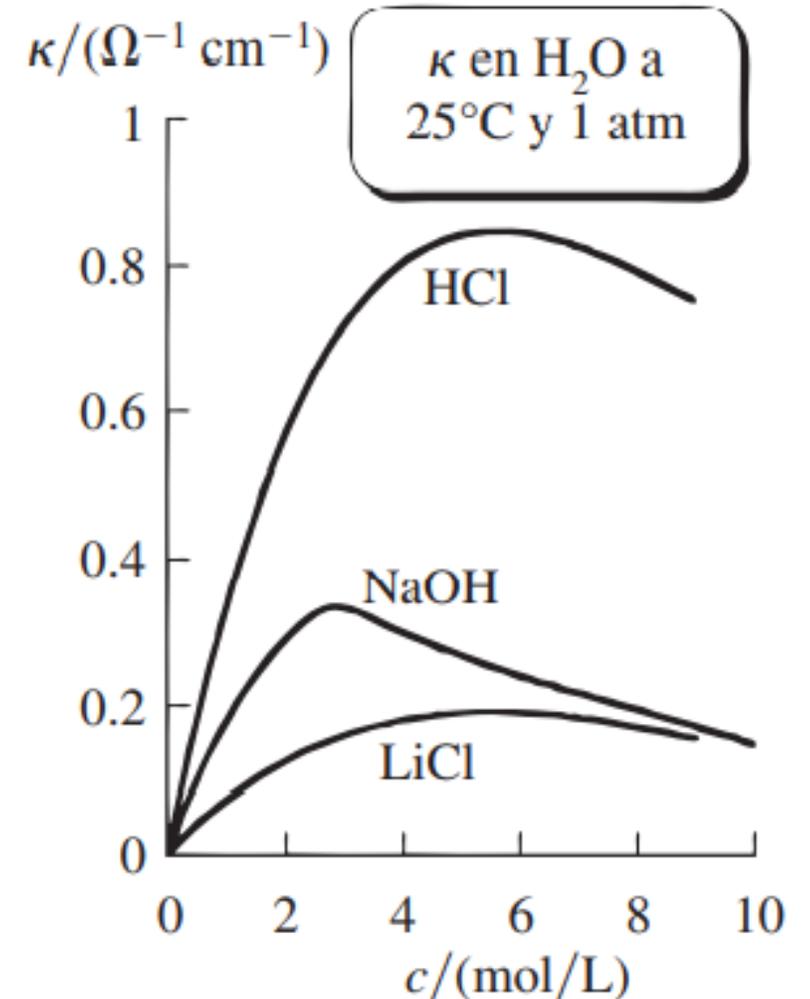


Fundamento y diseño experimental

A su vez, concentraciones muy altas de soluto generan un comportamiento no lineal de la conductividad, por apareamientos iónicos no deseados. La **Ecuación de Kohlrausch** demuestra (para un electrolito fuerte) que:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \mathcal{K}\sqrt{C}$$

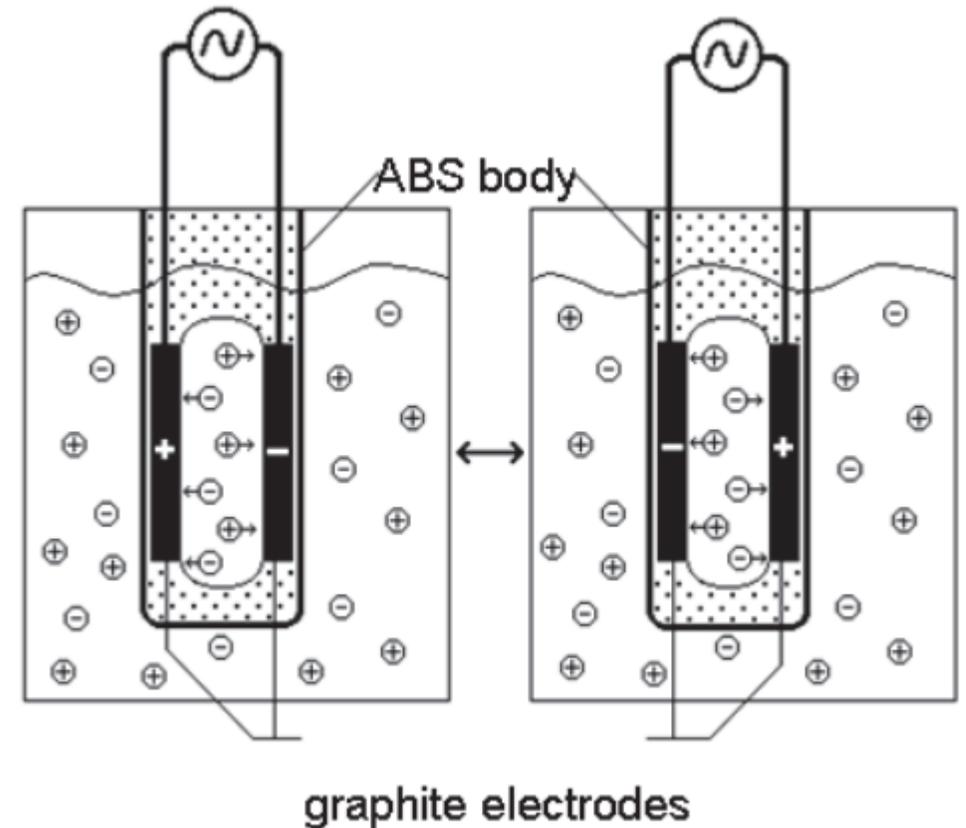
Donde Λ_m^0 es la **Constante de Conductividad Límite** cuando $C \rightarrow 0$ y \mathcal{K} es una constante empírica.



Fundamento y diseño experimental

¿Cómo funciona el Conductímetro?

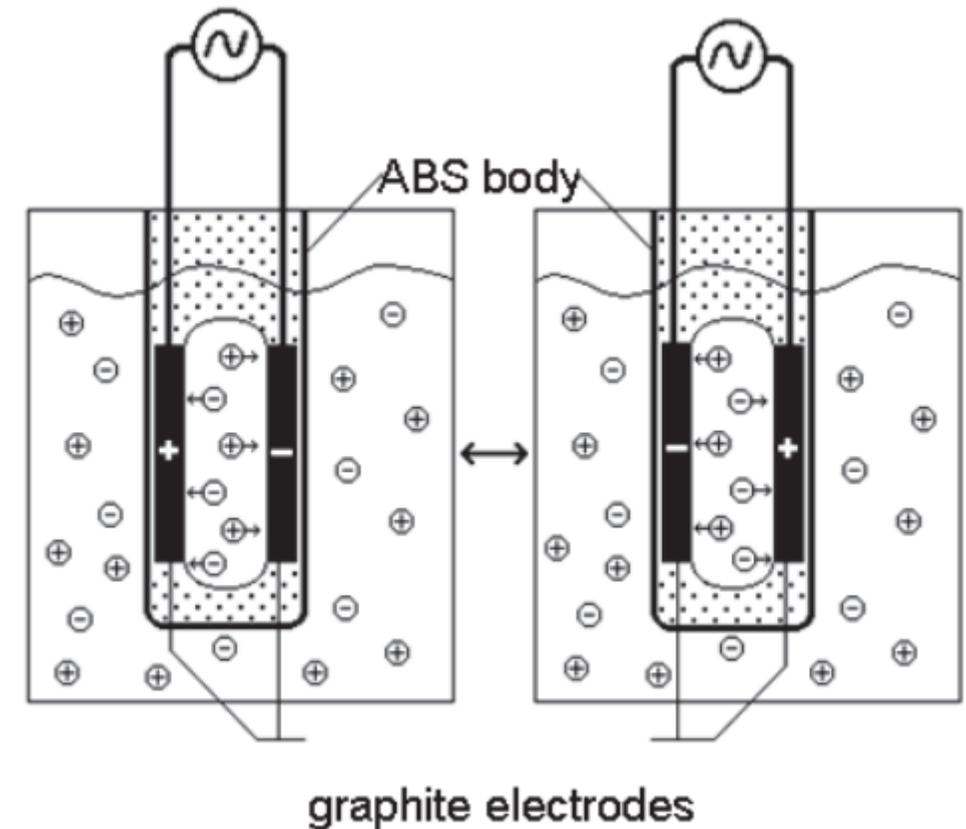
A partir de medidas de Conductancia (G) la interface convierte los valores a Conductividad (κ) usando la Constante de Placa, y posteriormente a unidades de Concentración Molar (C) usando la Ecuación de Kohlrausch en su tramo lineal.



Fundamento y diseño experimental

¿Cómo funciona el Conductímetro?

Si el suministro de poder fuera de corriente continua, nada impediría que todos los iones migren hacia uno de los electrodos y el experimento duraría muy poco. La **corriente alterna** aplicada a los electrodos **permite que siempre exista un flujo de iones** y así poder realizar el experimento en mayores escalas de tiempo.

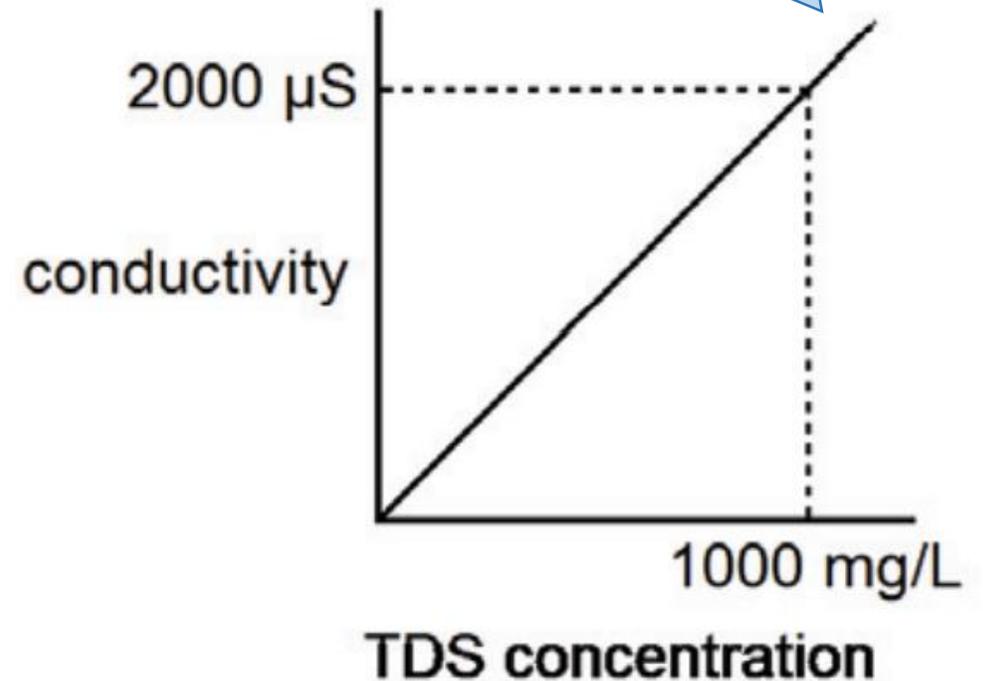


Fundamento y diseño experimental

¿Cómo funciona el Conductímetro?

El rango de mediciones a tomar abarca entre $0 - 2000 \mu S cm^{-1}$, el cual se corresponde con una variación de concentración de $0 - 1000 mg L^{-1}$, siempre que trabajemos con electrolitos fuertes con proporción estequiométrica 1:1 (Ej.: NaCl). El error asociado a la medida es de $\pm 3\%$ del total del rango de escala, es decir, un error de $\pm 30 mg L^{-1}$.

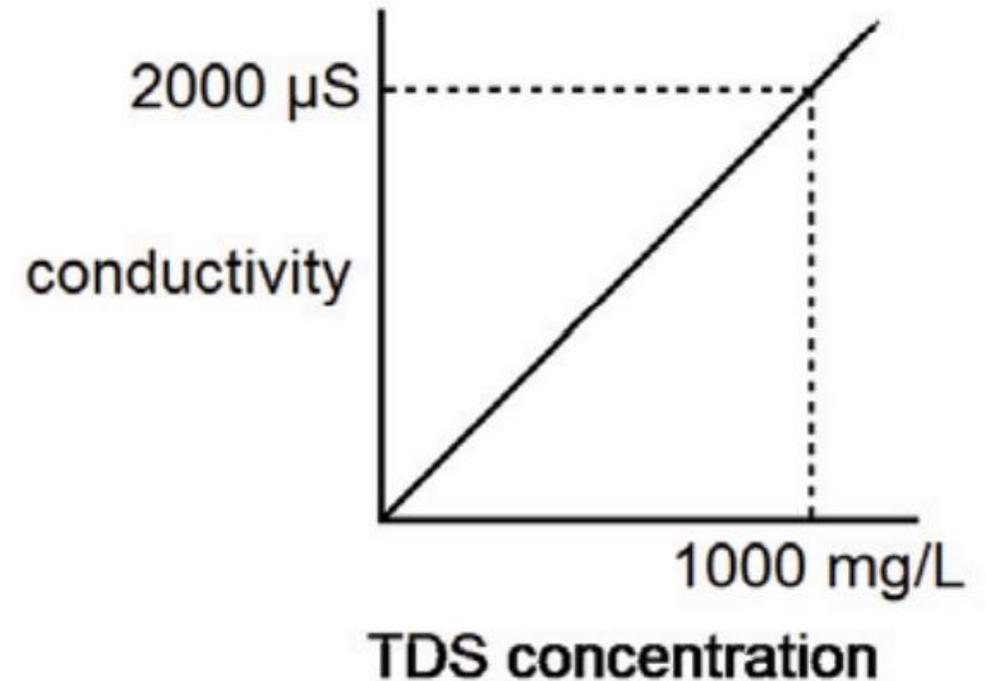
¿Por qué la relación 2:1?



Fundamento y diseño experimental

¿Cómo funciona el Conductímetro?

La variable de concentración se toma en TDS – *Total Dissolved Solids* – o **Sólidos Totales Disueltos**, asumiendo la no interacción de los iones con el agua y/o entre ellas. Esta medida se diferencia de otras magnitudes como Sólidos Totales en Suspensión (TSS en inglés).



Fundamento y diseño experimental

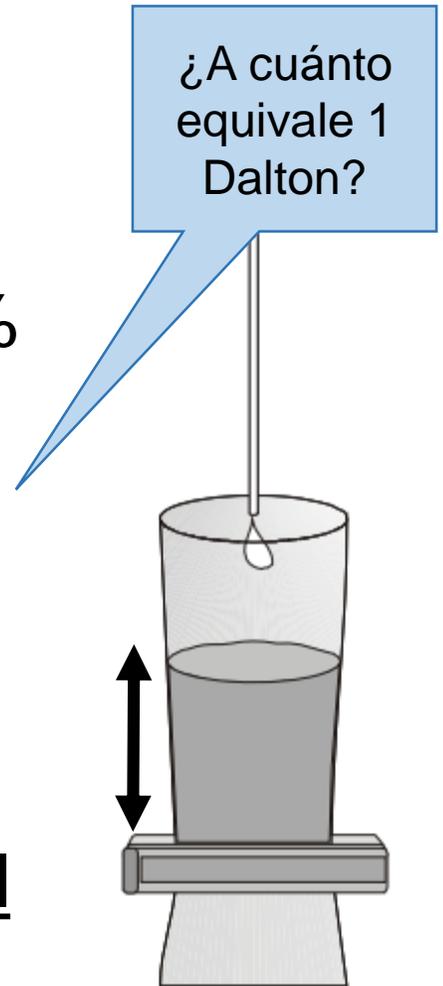
Vamos a generar un sistema de dos compartimentos (interno y externo) donde un soluto (NaCl) atravesará una membrana (tubo de diálisis) en función del gradiente de concentración entre ambos. Mediremos la concentración del compartimento externo, inicialmente a concentración 0 mg L^{-1} y estudiaremos cómo varía su concentración en el tiempo mientras ocurre la difusión.



Fundamento y diseño experimental

La medida de poros de los tubos de diálisis se miden en MWCO – **Molecular Weight Cut-off** – que es el peso molecular más pequeño (en *Daltons*) para el cual el 90% de un soluto es retenido por la membrana. Los tubos de diálisis de esta práctica tienen un MWCO de 12-14 kDa.

Tener especial cuidado con el *área de intercambio* generada al armar los tubos. Todos los tubos de diálisis deben tener áreas de intercambio comparables. En concreto, asegúrense de que las alturas del líquido en el tubo sean comparables.



Contenido de la clase

- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- Discusión

Contenido de la clase

- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- **Experimentación**
- Discusión

Contenido de la clase

- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- Discusión

Contenido de la clase

- Introducción.
- Fundamento y diseño experimental.
- Experimentación
- **Discusión**

Discusión: Parte 1

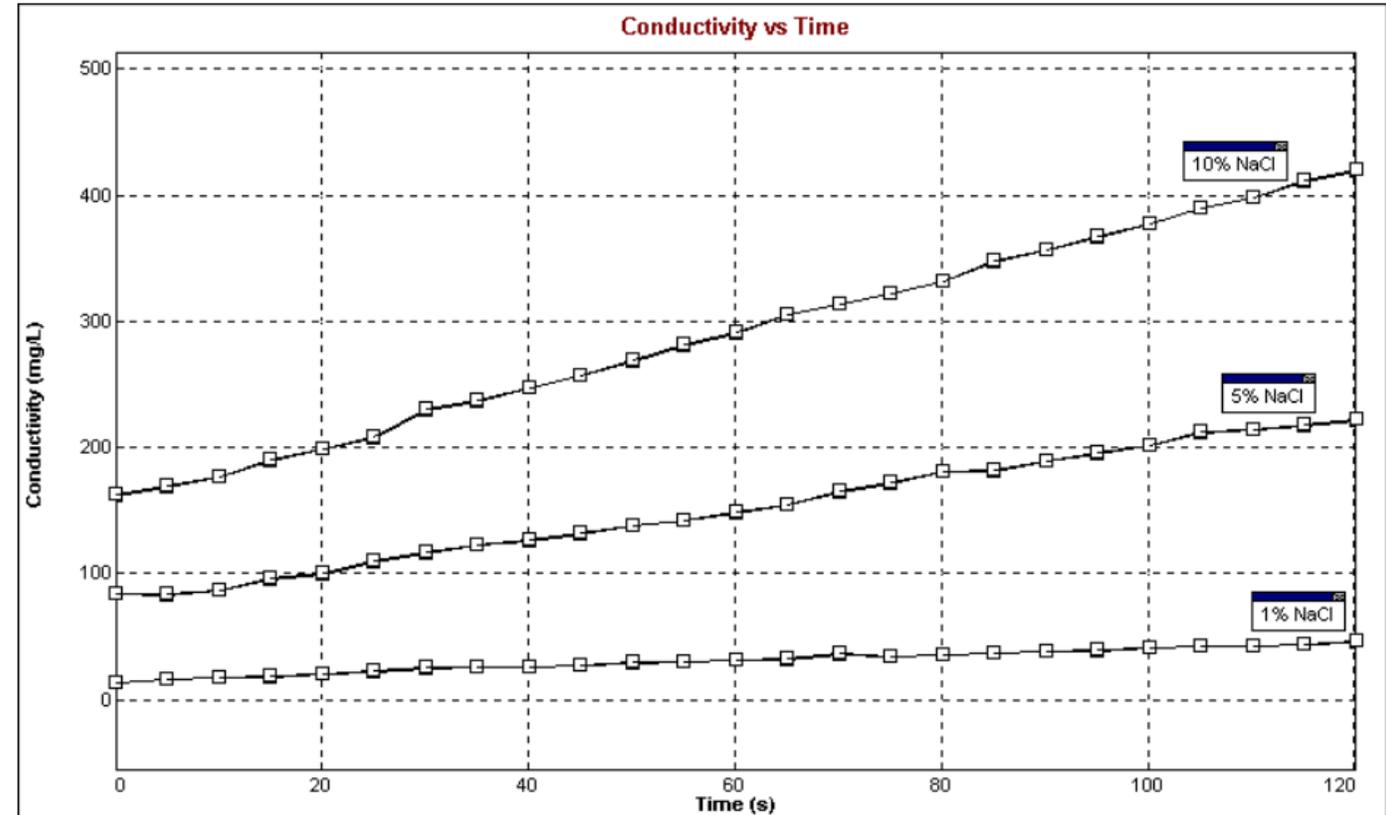
¿Qué ocurrió con la concentración del medio externo a medida que transcurría el tiempo?

- a) La concentración del medio externo *aumentó* con el tiempo.
- b) La concentración del medio externo *disminuyó* con el tiempo.
- c) La concentración del medio externo *no varió* en el tiempo.

Si existió variación de concentración en el tiempo: ¿dicha variación es lineal o no lineal?

Discusión: Parte 1

Se observó que la concentración de soluto (NaCl) en el medio externo *augmentó* a medida que difundió la sal del compartimento interno (tubo de diálisis) hacia el medio externo. Dicho aumento es directamente proporcional (lineal) al tiempo.



Discusión: Parte 1

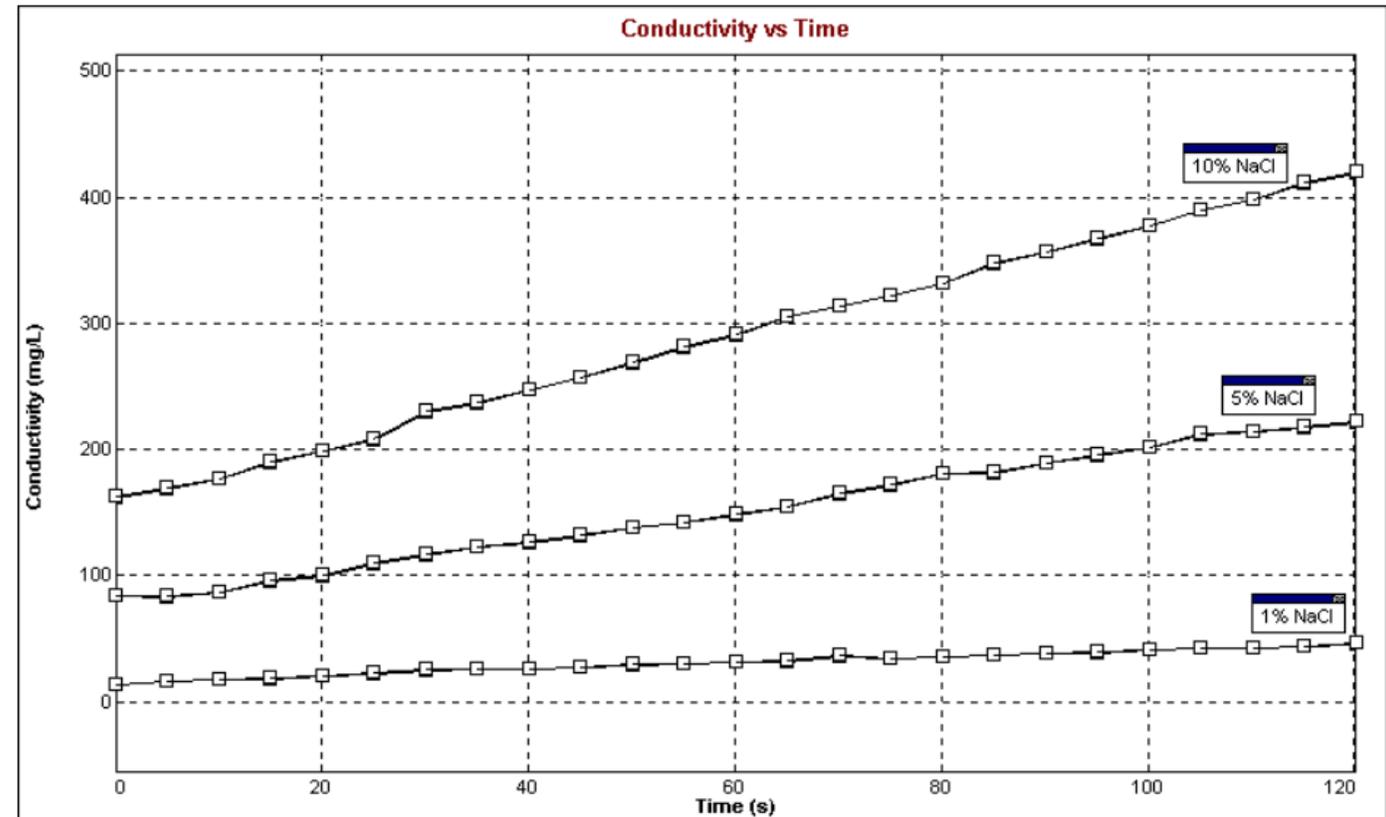
¿Qué ocurrió con la tasa de difusión a medida que aumentamos la concentración?

- a) La tasa de difusión *aumentó* con el aumento de concentración.
- b) La tasa de difusión *disminuyó* con el aumento de concentración.
- c) La tasa de difusión *no varió* con el aumento de concentración.

Si existió variación entre la tasa de difusión y la concentración:
¿dicha variación es lineal o no lineal?

Discusión: Parte 1

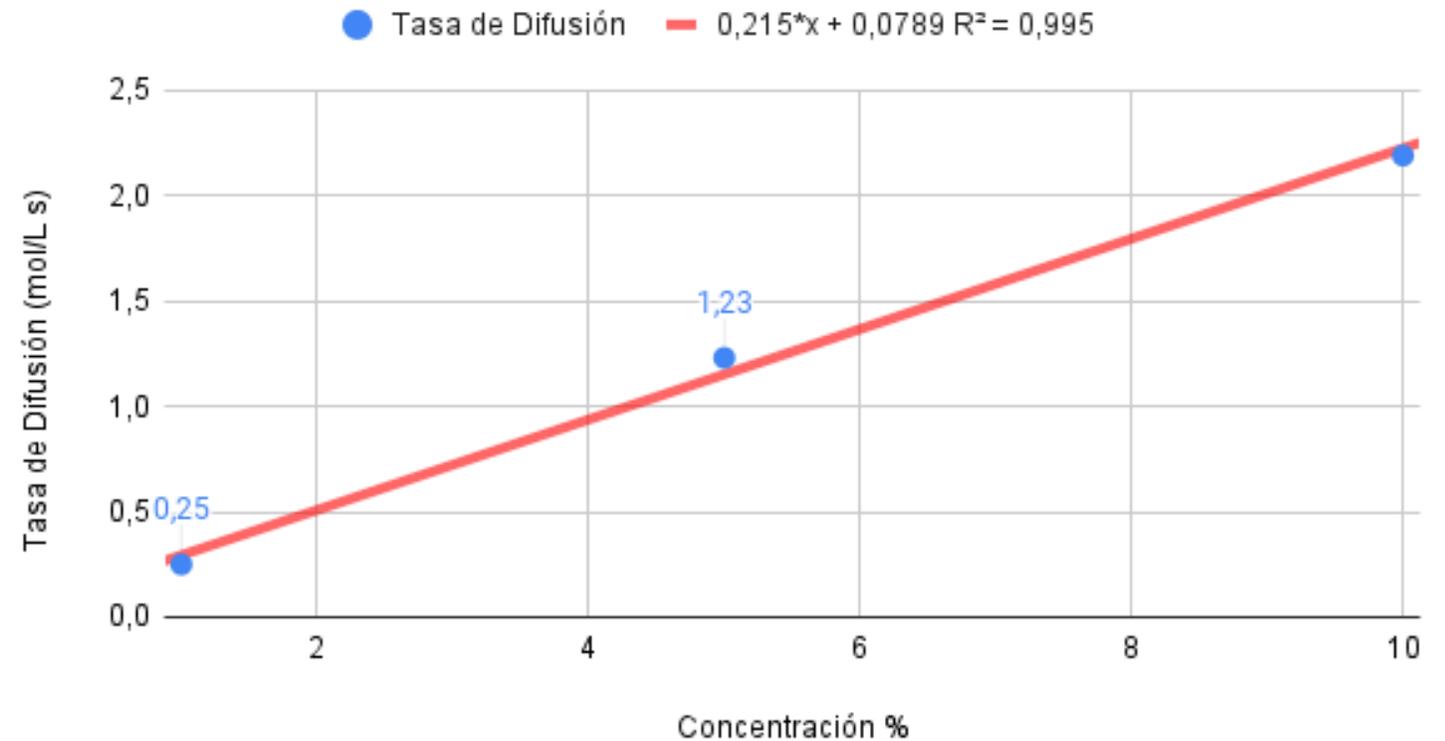
Se observó que al aumentar el gradiente de concentración, la tasa de difusión (pendiente) aumentó de manera proporcional. Es decir, las pendientes de las rectas son más grandes a medida que aumentamos la concentración inicial de sal.



Discusión: Parte 1

Salt concentration (%)	Rate of diffusion (mg/L/s)
1	0.25
5	1.23
10	2.19

Tasa de Difusión vs. Concentración



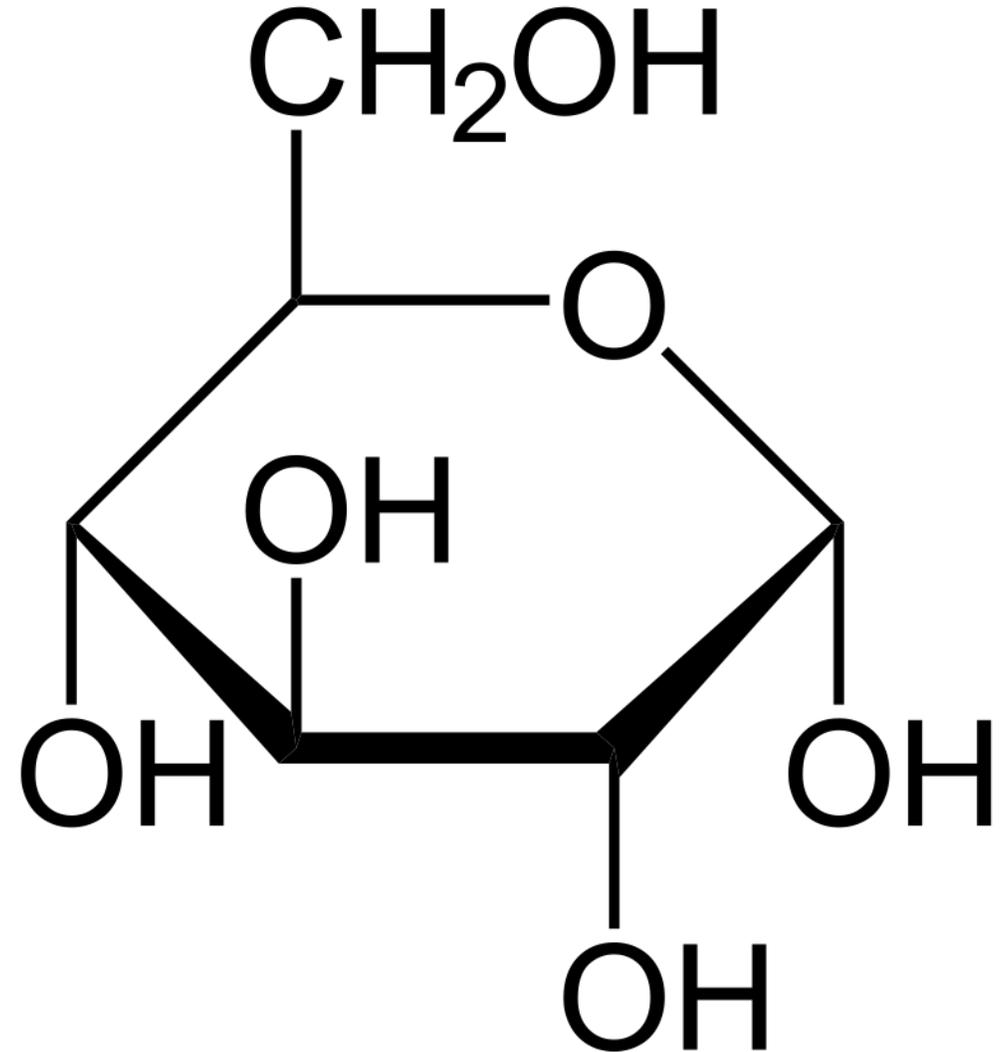
Discusión: Parte 2

¿Qué ocurrió con la tasa de difusión a medida que aumentamos la concentración de sal en presencia de glucosa?

- a) La tasa de difusión de la sal *disminuyó* en presencia de glucosa.
- b) La tasa de difusión de la sal *aumentó* en presencia de glucosa.
- c) La tasa de difusión de la sal *no se vio afectada* por la presencia de glucosa.

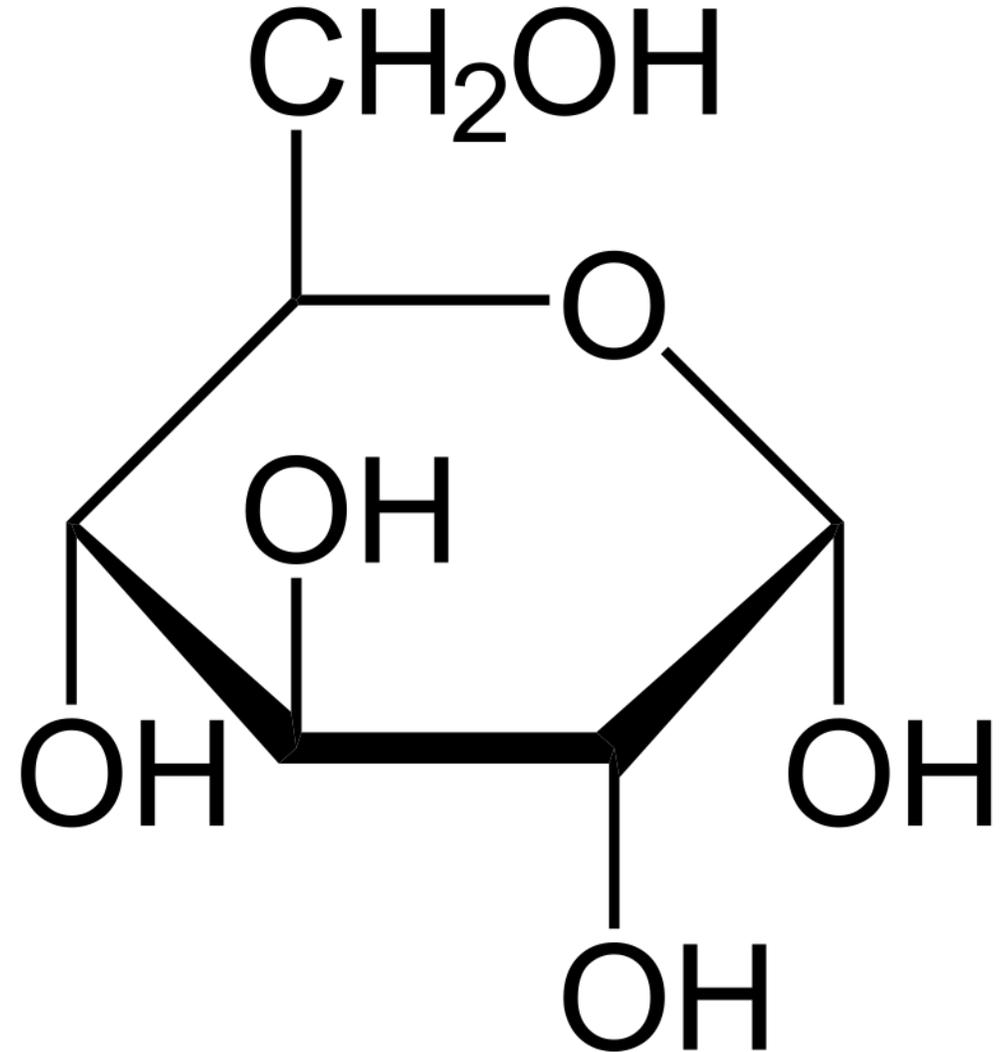
Discusión: Parte 2

La glucosa es una sustancia no iónica y como tal no interactúa electroquímicamente al ser sometida a una diferencia de potencial eléctrico, por lo que deberíamos esperar que la conductividad de la solución en presencia de glucosa sea comparable con la conductividad del agua destilada.



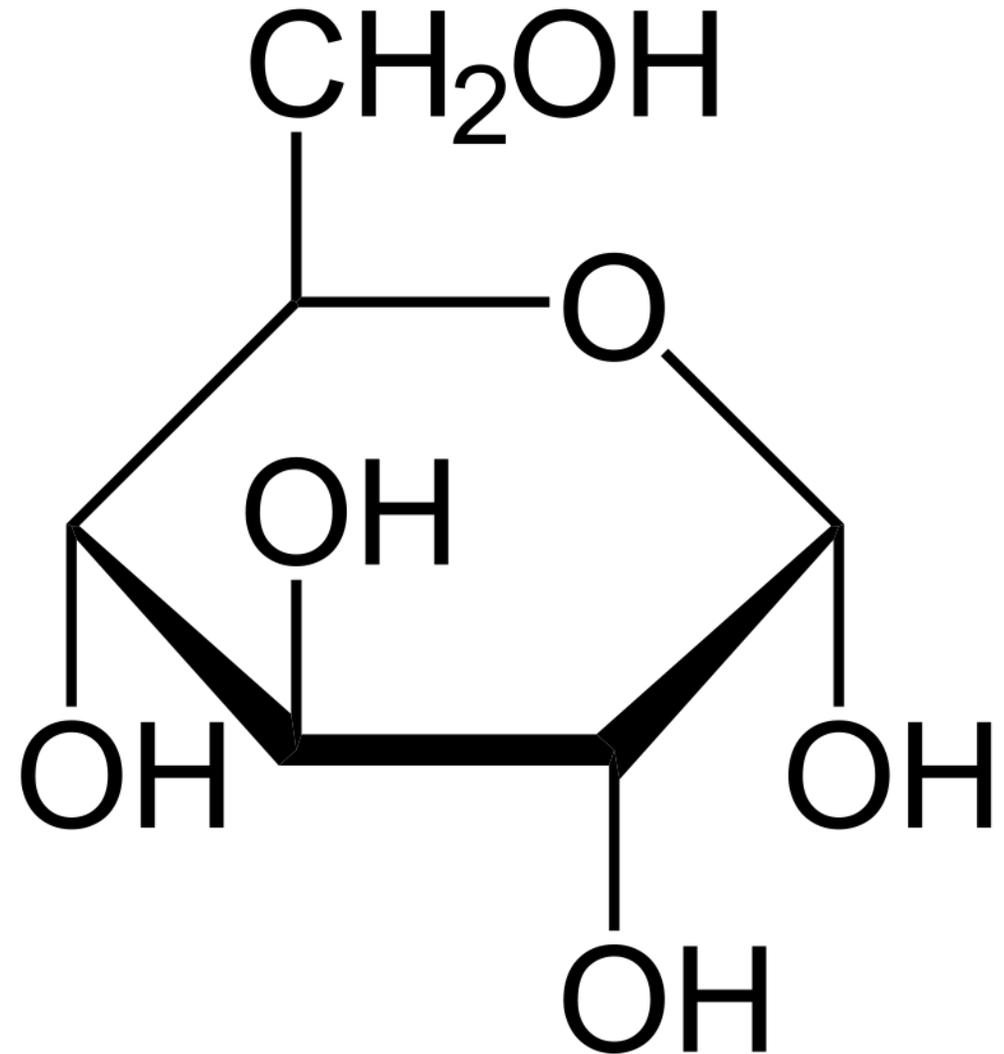
Discusión: Parte 2

¿Existe flujo de glucosa? De existir un flujo: ¿qué dirección tiene? ¿Se ve afectado por la presencia de sal?



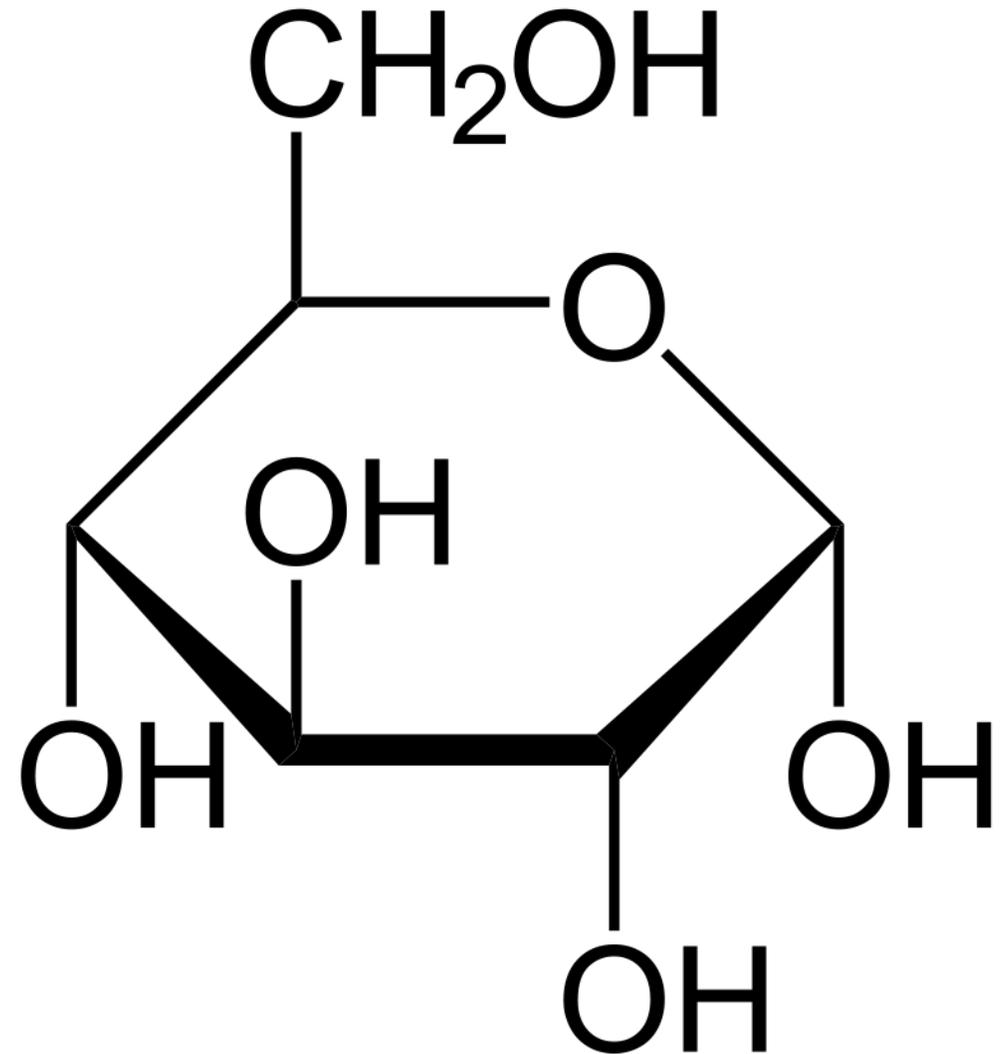
Discusión: Parte 2

Inicialmente la concentración de glucosa en el compartimento interno (tubo de diálisis) es de 0 mol L^{-1} por lo que se genera un flujo desde el compartimento externo al compartimento interno, proporcional al su propio gradiente de concentración.



Discusión: Parte 2

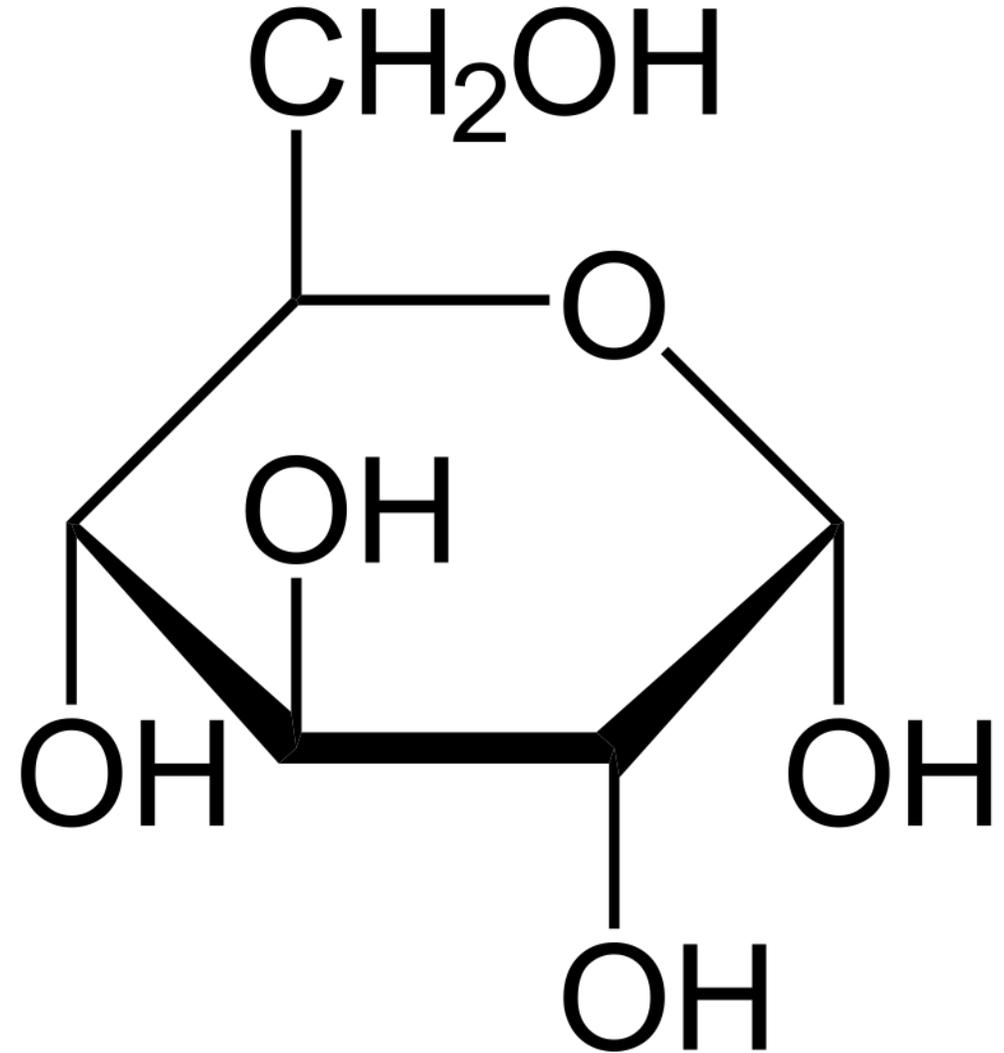
El flujo de glucosa no se ve afectado por el flujo iónico de la sal ya que ambos tipos de moléculas no interactúan entre sí. Además, el tamaño de los poros de la membrana del tubo de diálisis es suficientemente grande en comparación con los tamaños de ambas especies químicas, por lo que las probabilidades de choque son muy bajas.

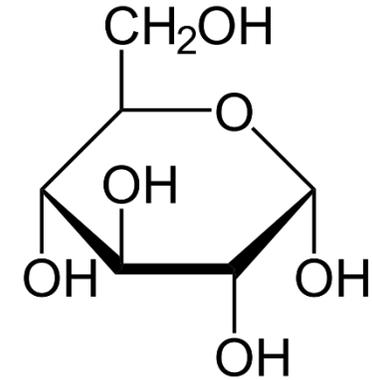


Discusión: Parte 2

$$d_{Na^+} < d_{Cl^-} \ll d_{glucosa} \ll d_{poro}$$

Tanto las concentraciones de sal como de glucosa son relativamente bajas para generar un cambio en las propiedades fisicoquímicas (ej.: viscosidad) de la solución, tales que generen cambios en la conductividad.





Discusión: Parte 2

¿Cómo interpreto este valor?

Solution	Conductivity (mg/L)
Distilled water	1.5
Sugar water	1.9

Solution	Rate of diffusion (mg/L/s)
5% salt	1.23
5% salt / 5% sugar	1.21

$$\kappa_{(H_2O)_{Milliq}} = 0,055 \mu S cm^{-1} \cong 0,0275 mg L^{-1}$$

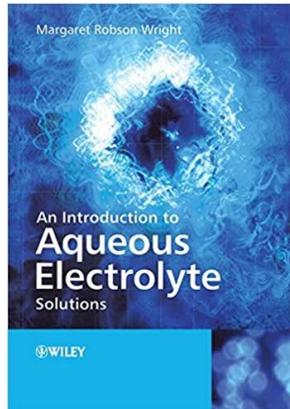
$$\kappa_{(H_2O)_{destilada}} = 0,55 - 3,0 \mu S cm^{-1} \cong 0,275 - 1,5 mg L^{-1}$$

Datos obtenidos de: [5.9 Conductivity | Monitoring & Assessment | US EPA](#)

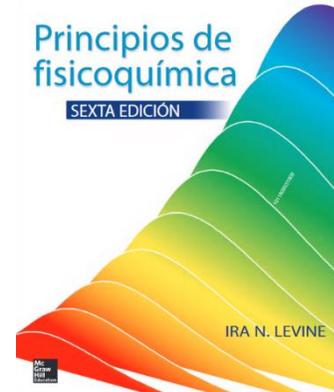
Resumen

- La conductividad de una sustancia iónica puede utilizarse como una medida aproximada de su concentración (bajo ciertos supuestos).
- La tasa de difusión de una sustancia aumenta a medida que aumenta su gradiente de concentración.
- La conductividad de una sustancia no iónica en solución es equivalente a la conductividad del solvente en ausencia de ella.
- La presencia de una sustancia no iónica (glucosa) no modifica el flujo de la sustancia iónica (sal) ya que no interactúan (electro-)químicamente entre sí.

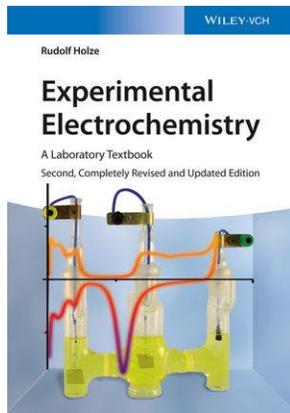
Bibliografía



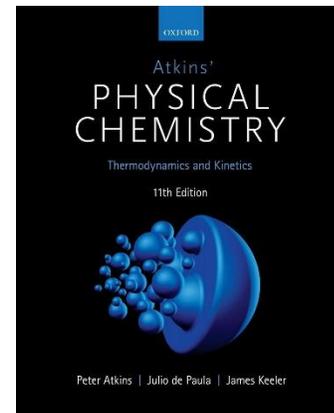
Wright, M. R. (2007). *An introduction to aqueous electrolyte solutions*. John Wiley & Sons. Págs.: 421-433.
[Disponible en Web]



Levine, I. N., Ureña, Á. G., & Gayo, A. R. (2004). *Fisicoquímica* (6ta Edición). Barcelona, España: McGraw-Hill. Págs.: 457-462.
[En Biblioteca] [En Español]



Holze, R. (2019). *Experimental electrochemistry: a laboratory textbook*. John Wiley & Sons. Págs.: 47-51.
[En Biblioteca]



Atkins, P., Atkins, P. W., & de Paula, J. (2014). *Atkins' physical chemistry*. Oxford University Press. Págs.: 700-719.
[En Biblioteca]